

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

公開特許公報

昭54—39389

⑤Int. Cl.²
C 09 K 3/20 //
F 16 H 57/04

識別記号 ⑥日本分類
13(9) B 42
54 A 101

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)3月26日
7229—4H
6361—3J

発明の数 2
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭エンジン用不凍液

⑯特 願 昭52—106116
⑰出 願 昭52(1977)9月2日
⑱発 明 者 後藤秀昭
広島県安芸郡府中町新地3番1

号 東洋工業株式会社内
⑲出 願 人 東洋工業株式会社
広島県安芸郡府中町新地3番1
号
⑳代 理 人 弁理士 坂野威夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

エンジン用不凍液

2. 特許請求の範囲

〔1〕エチレングリコールを主成分とし、防食添加剤としてアミン、リン酸を含有し、かつ硝酸塩0.01～0.5重量%を添加したことを特徴とするエンジン用不凍液。

〔2〕硝酸塩が硝酸ナトリウムである特許請求の範囲第1項記載のエンジン用不凍液。

〔3〕エチレングリコールを主成分とし、防食添加剤としてアミン、リン酸を含有し、かつ硝酸塩0.01～0.5重量%と亜硝酸塩0.01～0.5重量%とを添加したことを特徴とするエンジン用不凍液。

〔4〕硝酸塩および亜硝酸塩がナトリウム塩である特許請求の範囲第3項記載のエンジン用不凍液。

3. 発明の詳細な説明

この発明はエンジンの冷却水に使用する不凍液に関するものである。

寒冷時にエンジンの冷却水が凍結するのを防止するためにエチレングリコールを主成分とする不凍液が使用されている。このエンジン用不凍液の代表的なものとしてエンジングリコールを主成分とし、オルソリン酸0.90～1.0重量%、メルカプトベンゾチアゾール0.2～0.8重量%を含み、トリエタノールアミンでPHが6.9～7.3になるように調製し、比重が1.124～1.188、25容量%液の凍結温度が-18.0℃以下の不凍液(英国規格B88150)が知られている。この不凍液は冷却水が流通する冷却系の機器、パイプなどを構成する銅、はんだ、黄銅などに対しては満足すべき防食性を有するが、エンジンを構成する主たる材質の鋳鉄、アルミニウム合金に対しては十分な防食性を有するとはいえず、十分な防食性を得ようとするためには、上記アミン、リン酸などの防食添加剤の添加量を5重量%以上にしなければならない。このように防食添加剤の添加量を増加すると冷却液用ポンプなどのメカニカルシールの摩耗が大きくなって液洩れを生ずるなどの

不具合がある。

従来、エンジンの主たる材質として鋳鉄もしくはアルミニウム合金が使用されているが、鋳鉄とアルミニウム合金とは不凍液に対する腐食性が異なる。従って、エンジンの材質がアルミニウム合金である場合は、上記英国規格の不凍液BS3150の添加剤量を増量した不凍液を使用しており、また鋳鉄製のエンジンには一般にホウ酸ナトリウムに代表される無機化合物系の添加剤を使用した不凍液を使用している。従って材質に応じた3種の不凍液を使い分けていたという不具合があった。

本発明者らは、上記公知の不凍液の改良について研究した結果、公知の不凍液に硝酸塩もしくは、硝酸塩と亜硝酸塩とを少量添加することによって、上記防食添加剤の添加量を増加することなくして、防食性を向上し、かつメカニカルシールの摩耗を低減させることを知見し、この知見に基づいてこの発明を完成するに至った。

すなわちこの出願は3発明を含み、第1発明は、エチレングリコールを主成分とし、防食添加剤と

(3)

ルシウム塩などであり、その添加量は不凍液全量に対して0.01～0.5重量%である。この添加量が0.01重量%未満では防食性が向上せず、また添加量が0.5重量%を超えても効果が飽和して無意味である。

上記硝酸塩、亜硝酸塩のウォータポンプ、メカニカルシールに対する摩耗性は、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム等比べて良好である。硝酸塩はアルミニウム合金に対する防食性が良好であるが鉄材には悪影響をもたらす、これに反して亜硝酸塩は鉄材に対する防食性が良好であるがアルミニウム合金には悪影響をもたらすものである。従ってアルミニウム合金を多く使用している冷却系機材に対しては硝酸塩のみを添加した不凍液で十分にこの発明の目的を達成することができるが、アルミニウム合金のほかに鉄材に対しても防食性を得ようとするには、硝酸塩と共にさらに亜硝酸塩を添加するものである。この場合、硝酸塩と亜硝酸塩との割合は、対象とする機材によって適宜決定することができるが、

(5)

特開昭54-39389(2)

してアミン、リン酸を含有し、かつ硝酸塩0.01～0.5重量%を添加したことを特徴とするエンジン用不凍液であり、第2発明は上記第1発明の不凍液に更に亜硝酸塩0.01～0.5重量%を添加したことを特徴とするエンジン用不凍液である。

この発明の不凍液に添加される防食添加剤は、従来公知のアミン類と、リン酸もしくはリン酸塩であり、アミン類としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、N-ブチルアミン、1,6-ヘキサジアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどであり、またリン酸としてはオルソリン酸、メタリン酸、亜リン酸などもしくはそれらのナトリウム塩、カリウム塩である。アミン類の含有量は不凍液全量に対して2.0～2.0重量%、リン酸の含有量は1.0～1.5重量%の範囲が好ましい。

この発明に使用される硝酸塩および亜硝酸塩はナトリウム塩が好ましく、その他カリウム塩、カ

(4)

その割合は80～70対70～80の範囲が好ましい。

この発明の不凍液を使用すれば、アルミニウム合金および鉄に対する防食性、メカニカルシールの耐耗性を向上し、かつ従来のようにアルミニウム合金用、鋳鉄用の3種の不凍液を使い分ける必要がなくなる。

以下にこの発明の実施例について説明する。

実施例

下記成分の不凍液を作成し、種々の性能試験の結果を下表に示した。 (以下空白)

(6)

成分	第 3 発 明				比較例	
	例 1	例 1	例 2	例 3	例 1	例 2
エチレングリコール	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
リン 酸	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	—
トリエタノールアミン	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	—
メルカプトベンゾ チアゾールナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—
硝酸ナトリウム	0.1	0.2	0.3	0.2	—	—
亜硝酸ナトリウム	—	0.1	0.1	0.2	—	—
ホウ酸ナトリウム	—	—	—	—	—	2.5
水	2.9	2.7	2.6	2.6	4.0	5.0

上記比較例の例 1 はアルミニウム合金用の従来の不凍液、比較例の例 2 は鋼鉄用の従来の不凍液である。
(以下空白)

(7)

表

項 目	第 1 発 明		第 3 発 明			比 較 例	
	例 1	例 2	例 1	例 2	例 3	例 1	例 2
凍結 温度	-87.2	-87.5	-87.5	-88.8	-88.9	-88.9	-87.8
濃度	80%	80%	80%	80%	80%	80%	80%
P H	8.1	8.4	8.4	8.0	8.1	8.1	8.2
比 重	1.119	1.144	1.128	1.128	1.128	1.128	1.128
沸 点	184	181	181	181	181	181	180
留 出 量	11.5	10.5	12.4	11.6	11.6	7.0	17.8
金 属 質 食 試 験	アルミ合金	-0.08	-0.07	-0.02	-0.14	-1.84	-4.10
	銅 鉄	-0.28	-0.11	-0.31	-0.24	-0.12	-12.34
	銅	-0.19	-0.18	-0.14	-0.13	-0.07	-2.24
	黄銅	-0.15	-0.05	-0.07	-0.05	0	-0.42
	はんだ	-0.14	-0.05	-0.11	-0.01	-0.03	-0.58
腐 食 耐 久 試 験	銅	-0.05	-0.04	-0.06	-0.08	-0.03	-0.26
	外観	良好	良好	良好	良好	アルミ合金全面腐食	アルミ合金全面腐食
	沈着物	0.05	0	0.05	0.03	0	多量
	アルミ合金	-0.16	-0.14	-0.02	-0.12	-2.84	-8.96
	銅 鉄	-0.81	+0.10	-0.21	-0.62	-2.14	-2.48
腐 食 耐 久 試 験	銅	-0.15	-0.14	-0.26	-0.28	-0.56	-14.05
	黄銅	-0.11	-0.07	-0.07	-0.13	-0.17	-0.60
	はんだ	-0.04	-0.11	+0.03	-0.17	-0.42	-2.48
	銅	-0.04	-0.12	-0.07	-0.01	-0.31	-1.19
	外観	良好	良好	良好	良好	アルミ合金全面腐食	アルミ合金全面腐食
腐 食 耐 久 試 験	沈着物	0.05	0	0.30	0.28	可成り量	多量
	カーボン	34	30	31	33	24	180
	フッ素樹脂	38	31	30	30	32	24
	腐蝕性	—	—	—	—	—	—
	アルミ高温腐食性	-0.3	-0.2	-0.8	-0.7	+1.0	-22.7

(8)

上表における凍結温度(℃)は、比重、
留出量(重量%)、金属腐食試験(88℃、888
時間における重量変化 μ/cm^2)は、JIS-K-2234
(1975年)準拠して行なった。

腐食耐久試験は、上記金属腐食試験において試
験時間を1,000時間に延長した場合の結果を示
した。

メカニカルシール摩耗性は、金属試験片を8頭
式メカニカルシール試験機(日本オイルシール工
業社製)に把持し55容量%に希釈した80℃の
不凍液中でカンボンシールに対してステンレス
チール製フローティングシートを回転数8,000
rpmで300時間接触回転させたのち、金属試験
片の最大摩耗深さを表面あらせ計で測定した数
(単位ミクロン)で示した。

高温アルミ腐食試験は、アルミ合金試験片の表
面を高温に保ち(表面から8mmの深さの位置の温
度を110℃に保つ)被試験冷却液を接触させ、
さらに液を常時流動させて試験片の腐食量を測定
する装置(出願人製作)で行なった。上記表の値

(9)

手 続 補 正 書

昭和52年11月9日

特許庁長官 熊谷 善二 殿
(特許庁審査官 殿)

1. 事件の表示

昭和52年特許願第106116号

2. 発明の名称

エンジン用不凍液

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居 所 広島県安芸郡府中町新地3番1号

名 称 (818)東洋工業株式会社

4. 代 理 人

居 所 〒541 大阪市東区安土町2丁目10番地

新トヤマビル 電話 06 (264) 6555

氏 名 (7042) 弁理士 坂 野 威 夫

(ほか1名)

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

(1)

特開昭54-39389(4)
は、不凍液を水道水0容量%に希釈した液を
被試験冷却液とし、10時間連続運転したのち試
験片の重量減を測定した値(μ/cm^2)であって、80
 μ/cm^2 以上であれば不良と判定される。

特許出願人 東洋工業株式会社

代理人 弁理士 坂 野 威 夫

" " 吉 田 了 司

(10)

7. 補正の内容

(1)明細書第2頁4行目

「エンジシグリコール」を「エチレングリコ
ール」に訂正。

(2)明細書第3頁13行目

「硝酸塩もしくは、」を「硝酸塩、もしくは」
に訂正。

(3)明細書第6頁5行目

「耐耗性」を「耐摩耗性」に訂正。

(4)明細書第7頁

別紙(1)のとおり訂正。

(比較例の例3を加入)

(5)明細書第8頁

別紙(2)のとおり訂正。

(比較例の例8を加入)

(2)

上記比較例の例1はアルミニウム合金用の従来の不凍液、比較例の例2は鋳鉄用の従来の不凍液、比較例の例8は比較例の例1の成分のうちリン酸、トリエタノールアミンの含有量を5重量%以上とした不凍液である。

別紙(2)

(8)

DO S filed 4/24/02

JAPAN PATENT OFFICE

PATENT LAID-OPEN GAZETTE

Application No. Sho-52-106116

Filed: Sep. 2, 1977

Inventor: Hideaki GOTO

c/o Fuchu-cho, Shinchi 3-1, Agi-gun, Hiroshima Pref.

Applicant: Mazda Motor Corp.

Fuchu-cho, Shinchi 3-1, Agi-gun, Hiroshima Pref.

In the following translation, the underlined parts are added and the parts in brackets are deleted by Amendment on Nov. 9, 1977.

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

ANTI-FREEZING SOLUTION FOR ENGINES

2. CLAIMS

1. An anti-freezing solution for an engine, comprising: ethylene glycol as a primary component; an amine and a phosphoric acid as anti-corrosive additives; and 0.01 to 0.5% by weight of a nitrate.

2. An anti-freezing solution for an engine in accordance with claim 1, wherein the nitrate is sodium nitrate.

3. An anti-freezing solution for an engine, comprising: ethylene glycol as a primary component; an amine and a phosphoric acid as anti-corrosive additives; 0.01 to 0.5% by weight of a nitrate; and 0.01 to 0.5% by weight of a nitrite.

4. An anti-freezing solution for an engine in accordance with claim 3, wherein both the nitrate and the nitrite are sodium salts.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to an anti-freezing solution used for cooling water in an engine.

Anti-freezing solutions mainly composed of ethylene glycol are used to prevent cooling water in the engine from being frozen in cold time. A typical example of known anti-freezing solutions includes ethylene [engine] glycol as a primary component, 0.90 to 1.0% by weight of orthophosphoric acid, and 0.2 to 0.3% by weight of mercaptobenzothiazole, is adjusted with triethanolamine to have pH of 6.9 to 7.3, and has a specific gravity of 1.124 to 1.188 and a freezing temperature of not higher than -12.0°C at a concentration of 25% by volume (British Standard BS3150). This anti-freezing solution has sufficient anti-corrosion properties against copper, solder, and brass, which are used for the material of pipes, but does not exert sufficient anti-corrosion properties against cast iron and aluminum alloy, which are used for the main material of engines. In order to assure the sufficient anti-corrosion properties, the load of the amine and the phosphoric acid as the anti-corrosive additives should be not less than 5% by weight. Such an increase in load of the anti-corrosive additives, however, augments wear of mechanical seals, for example, in a pump for a cooling liquid, and may cause troubles like leakage of the liquid.

The cast iron and aluminum alloy, which are used for the main material of engines, have different corrosion behaviors against the anti-freezing solution. The anti-freezing solutions according to British Standard BS3150 having an increased quantity of the additives is used for the engines mainly composed of the aluminum alloy. The anti-freezing solution having an additive of an inorganic compound like sodium borate is used for the engines mainly composed of the cast iron. Namely the two different types of anti-freezing solutions are selectively

used according to the material.

The inventor of the present invention and others have studied to improve the known anti-freezing solution, have found that addition of a little quantity of a nitrate or a combination of a nitrate and a nitrite to the known anti-freezing solution enhances the anti-corrosion property without increasing the content of the anti-corrosive additives and reduce the wear of the mechanical seals, and have completed this invention based on such findings.

This application includes two inventions. The first invention is an anti-freezing solution for an engine, which includes: ethylene glycol as a primary component; an amine and a phosphoric acid as anti-corrosive additives; and 0.01 to 0.5% by weight of a nitrate. The second invention is an anti-freezing solution for an engine obtained by further adding 0.01 to 0.5% by weight of a nitrite to the anti-freezing solution of the first invention.

The anti-corrosive additives added to the anti-freezing solution of the invention are an amine and a phosphoric acid or a phosphate selected among conventionally known amines, phosphoric acids, and phosphates. Typical examples of the amines include monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, methylamine, trimethylamine, diethylamine, diisopropylamine, N-butylamine, 1,6-hexanediamine, cyclohexylamine, and dicyclohexylamine. Typical examples of the phosphoric acids and phosphates include orthophosphoric acid, metaphosphoric acid, phosphorous acid, and their sodium and potassium salts. The preferable content of the amine is in a range of 2.0 to 2.6% by weight relative to the total amount of the anti-freezing solution, and the preferable content of the phosphate is in a range of 1.0 to 1.5% by weight.

The nitrate and the nitrite used in the present invention are preferably sodium salts or otherwise potassium salts or calcium salts.

The preferable content of the nitrate and the nitrite is in a range of 0.01 to 0.5% by weight relative to the total amount of the anti-freezing solution. The content of less than 0.01% by weight does not ensure the sufficient anti-corrosion property, whereas the content of greater than 0.5% by weight does not cause any further improvement in anti-corrosive effect and is thus meaningless.

The nitrate and the nitrite cause the less wear of the water pump and the mechanical seals than sodium silicate, sodium phosphate, and sodium borate. The nitrates have favorable anti-corrosion property against the aluminum alloy but adversely affect the iron material. The nitrites, on the other hand, have favorable anti-corrosion property against the iron material but adversely affect the aluminum alloy. For the cooling system mainly composed of the aluminum alloy, the anti-freezing solution including only the nitrate additive thus sufficiently attains the object of the present invention. Addition of both the nitrate and the nitrite ensures anti-corrosion properties against both the cast iron and the aluminum alloy. The ratio of the nitrate to the nitrite is adequately determined according to the material of interest, but is favorably in a range of 30 through 70 to 70 through 30.



The anti-freezing solution of this invention has the improved anti-corrosion properties against aluminum alloy and iron and the enhanced wear resistance of mechanical seals. Unlike the prior art technique, the technique of the present invention does not require the selective use of the two different types of anti-freezing solutions for the aluminum alloy and for the cast iron.

Some examples according to the present invention are described below.

Examples

Anti-freezing solutions having the following compositions were

prepared and subjected to diverse performance tests. The results of the performance tests are shown in Table.

Compositions (weight%)	1st Invention	2nd Invention			Comparative Example		
	ex.1	ex.1	ex.2	ex.3	ex.1	ex.2	ex.3
Ethylene glycol	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5
Phosphoric acid	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	-	1.8
Triethanolamine	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	-	4.6
Sodium mercaptobenzothiazole	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	0.3
Sodium nitrate	0.1	0.2	0.3	0.2	-	-	-
Sodium nitrite	-	0.1	0.1	0.2	-	-	-
Sodium borate	-	-	-	-	-	2.5	-
Water	3.9	3.7	3.6	3.6	4.0	5.0	2.8

Comparative Example 1 is a conventional anti-freezing solution for aluminum alloy, and Comparative Example 2 is a conventional anti-freezing solution for cast iron. Comparative Example 3 is an anti-freezing solution obtained by increasing the content of phosphoric acid and triethanolamine in the composition of Comparative Example 1 to be greater than 5% by weight.

Table

Anti-freezing agent Properties		1st Invention	2nd Invention			Comparative Example		
		ex.1	ex.1	ex.2	ex.3	ex.1	ex.2	ex.3
Freezing temp.	50%	-37.2	-37.5	-36.8	-36.9	-36.9	-37.8	-35.8
	30%	-16.0	-15.5	-15.0	-15.7	-15.3	-13.7	-14.7
pH		8.1	8.4	8.0	8.1	8.1	9.2	8.8
Specific gravity		1.119	1.114	1.123	1.133	1.123	1.123	1.132
Boiling temp.		164	161	163	161	160	160	160
Distilled quantity		11.5	10.5	12.4	11.9	7.0	17.8	14.5
Metal corrosion test	Aluminum alloy	-0.08	-0.07	-0.02	-0.14	-1.34	-4.10	-0.09
	Cast iron	-0.23	-0.11	-0.31	-0.24	-0.12	-12.34	-0.57
	Steel	-0.19	-0.13	-0.14	-0.13	-0.07	-2.24	-0.11
	Brass	-0.15	-0.05	-0.07	-0.05	0	-0.42	-0.06
	Solder	-0.14	-0.05	-0.11	-0.01	-0.03	-0.58	-0.08
	Copper	-0.05	-0.04	-0.06	-0.08	-0.03	-0.25	-0.08
	Appearance	Good	Good	Good	Good	Aluminum pitching	*1	Good
	Precipitation%	0.05	0	0.05	0.08	0	Large quantity	0
Corrosion endurance test	Aluminum alloy	-0.16	-0.14	-0.02	-0.12	-2.84	-6.96	-0.49
	Cast iron	-0.21	+0.10	-0.21	-0.62	-2.14	-2.48	-0.40
	Steel	-0.15	-0.14	-0.26	-0.28	-0.56	-14.05	-0.10
	Brass	-0.11	-0.07	-0.07	-0.13	-0.17	-0.60	-0.28
	Solder	-0.04	-0.11	+0.03	-0.17	-0.42	-2.46	-0.18
	Copper	-0.04	-0.12	-0.07	-0.01	-0.31	-1.19	-0.15
	Appearance	Good	Good	Good	*2	*1	5.0	Good
	Precipitation%	0.05	0	0.30	0.26	Good quantity	Large quantity	0
*3	Carbon	24	20	21	23	24	130	110
	Floating sheet	22	21	20	20	22	24	94
High-temperature aluminum corrosion		-0.8	-0.2	-0.3	-0.7	+1.0	-22.7	+2.4

*1:Corrosion on the whole faces of aluminum and iron

*2:Local rust on cast iron

*3:Wear of mechanical seal [sheet]

The measurement of the freezing temperature (°C), pH, the specific gravity, and the distilled quantity (% by weight) and the metal corrosion test (variation in weight mg/cm³ at 88°C for 336 hours) were carried out in conformity with JIS-K-2234 (1975).

The corrosion endurance test was performed by extending the time of the metal corrosion test to 1000 hours.

The wear of the mechanical seal was measured in the following manner. Each metal test piece was set in a 6 head mechanical seal testing machine (manufactured by NOK Corporation), and a stainless steel floating sheet in contact with a carbon seal in each anti-freezing test solution diluted to 55% by volume at 80°C was rotated at a revolution speed of 6,000 rpm for 300 hours. The maximum wear depth of the metal test piece was measured with a surface roughness meter (unit: micron).

The high-temperature aluminum corrosion test was carried out with an apparatus (manufactured by the applicant) that measures the quantity of corrosion of each aluminum alloy test piece, while keeping the surface of the test piece at a high temperature (kept the temperature in a depth of 2 mm from the surface at 110°C), making the test piece exposed to a cooling liquid sample, and continuously fluidizing the cooling liquid sample. The cooling liquid sample used for the test was each anti-freezing solution distilled with tap water to 20% by volume. Each measurement value in Table shows the observed decrease in weight (mg/cm^3) of the test piece after 10-hour continuous operation. The measurement value of not less than $20 \text{ mg}/\text{cm}^3$ represents the poor high-temperature aluminum corrosion.